

Úloha č. 4

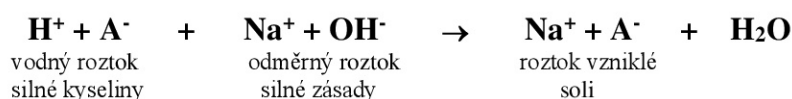
Stanovení silných kyselin potenciometrickou titrací

Princip

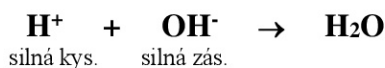
Potenciometrické titrace jsou jednou z nejrozšířenějších elektrochemických metod kvantitativního stanovení látek. V potenciometrické odměrné analýze není dosažení bodu ekvivalence zjišťováno pomocí vizuálních barevných indikátorů, ale na základě měření elektromotorického napětí článků (U_e), případně jiné lineárně závislé veličiny, např. hodnoty pH u acidobazických titrací. Do roztoku obsahujícího analyt se po malých dávkách přidává titrační činidlo, po každém přidavku se zjistí hodnota U_e elektrochemického článku tvořeného měrnou (indikační) a referentní (srovnávací) elektrodou. Měrná elektroda je ponořena do titrovaného roztoku a její elektrochemický potenciál se v průběhu titrace mění. Referentní elektroda je ponořena do roztoku příslušného elektrolytu s konstantní koncentrací a má elektrochemický potenciál konstantní během celé titrace; s titrovaným roztokem je vodivě spojena pomocí solného můstku nebo frity. Pro danou titraci se hodí taková indikační elektroda, jejíž potenciál závisí na koncentraci iontů, které se přímo účastní probíhající chemické reakce (buďto vznikají nebo se při reakci spotřebovávají). Průběh titrace se znázorňuje potenciometrickou titrační křivkou (viz vzorové obrázky titračních křivek), která představuje závislost naměřeného U_e nebo veličiny jí úměrné (pH, pM) na množství přidávaného titračního činidla. V bodě ekvivalence, kdy je změna potenciálu indikační elektrody největší, dochází k tzv. potenciálovému skoku. Z polohy potenciálového skoku se pak odečte na ose x spotřeba titračního činidla.

Potenciometricky lze sledovat průběh neutralizačních, srážecích a redoxních titrací. V dané úloze jde o alkalimetrickou titraci (odměrným roztokem je alkalický hydroxid) s potenciometrickou indikací, kdy sledovanou veličinou je hodnota pH roztoku, tedy veličina úměrná potenciálu indikační elektrody (v daném případě elektrody skleněné). Měření se provádí pomocí pH-metru, což je voltmetr, jehož stupnice je již kalibrovaná v jednotkách stupnice pH.

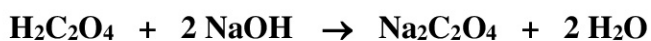
Princip stanovení silných kyselin spočívá v jejich neutralizaci silnou zásadou:



zkráceně:



Odměrný roztok NaOH není stálý, pohlcuje z ovzduší vodu a oxid uhličitý, a proto je nutno provádět jeho standardizaci bezprostředně před nebo po jeho použití k titraci vzorku. V této úloze se provádí standardizace na odměrný roztok primárního standardu dihydrátu kyseliny šťavelové:



Za účelem zvýšení potenciálového skoku při potenciometrické indikaci této titrace se před dosažením bodu ekvivalence přidává k titrovanému roztoku roztok CaCl_2 , který způsobí vysrážení málo rozpustného šťavelanu vápenatého a uvolnění silné kyseliny do roztoku:



Po přidavku CaCl_2 se již jedná opět o titraci silné kyseliny silnou zásadou.

Chemikálie a činidla:

odměrný roztok NaOH o koncentraci cca 0,1 mol/l
dihydrát kyseliny šťavelové (primární standard)
20% vodný roztok CaCl₂
tlumivé roztoky ke kalibraci pH-metru

Pracovní postup:

1. Příprava 100 ml 0,05M roztoku kyseliny šťavelové

Vypočítá se navážka dihydrátu kyseliny šťavelové potřebná pro přípravu 100 ml 0,05M roztoku kyseliny šťavelové. Naváží se s přesností ± 0.1 mg (tj. na analytických vahách) navážka primárního standardu dihydrátu kyseliny šťavelové blízka vypočtené navážce, rozpustí se v potřebném množství destilované vody a kvantitativně se převede do 100ml odměrné baňky. Odměrná baňka se doplní destilovanou vodou po rysku a dokonale promíchá. Z hodnoty skutečné navážky dihydrátu kyseliny šťavelové se vypočítá skutečná koncentrace připraveného odměrného roztoku:

$$c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{m_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \cdot V$$

kde:

$m_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$ - navážka primárního standardu dihydrátu kyseliny šťavelové [g],
 $M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$ - molární hmotnost dihydrátu kyseliny šťavelové [g/mol],
 V - objem připraveného odměrného roztoku [$100 \cdot 10^{-3}$ l],
 $c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ - koncentrace kyseliny šťavelové v připraveném odměrném roztoku [mol/l].

2. Příprava roztoku vzorku

Zadaný vzorek ve **100ml** odměrné baňce se doplní destilovanou vodou po rysku a důsledně promíchá.

3. Orientační titrace na indikátor

Do titrační nádoby (100ml kádinka) se odpipetuje **25 ml** odměrného roztoku kyseliny šťavelové (připraveného v bodě 1). Přidají se 3 kapky indikátoru (fenolftalein), stěny titrační nádoby se opláchnou malým množstvím destilované vody pomocí stříčky a roztok se titruje odměrným roztokem NaOH do slabě růžového zbarvení - zaznamená se spotřeba **A** ml.

Do druhé titrační nádoby (100ml kádinka) se odpipetuje **20 ml** roztoku vzorku (připraveného v bodě 2). Přidají se 3 kapky indikátoru (fenolftalein), stěny titrační nádoby se opláchnou malým množstvím destilované vody pomocí stříčky a roztok se titruje odměrným roztokem NaOH do slabě růžového zbarvení - zaznamená se spotřeba **B** ml.

4. Kalibrace pH-metru

Před započetím měření hodnot pH pomocí pH-metru je nutná je nutná kalibrace. Kombinovaná elektroda připojená k pH-metru se opatrně vyjme z ochranného pouzdra (zkumavka s uchovávacím roztokem) a upevní se do připraveného držáku na stojanu. Zapne se pH-metr stisknutím přepínače "ON/OFF", přepínač "mV/pH" se přepne do polohy "pH" a poslední přepínač ("ABS/REL" resp. "ISO pH") zůstává vypnutý; ovládací prvek "TEMP" se nastaví na aktuální teplotu vzduchu v laboratoři. Pracovní část elektrody se opláchne nejprve

destilovanou vodou a poté malým množstvím pufru o hodnotě $\text{pH}=7,00$ pomocí stříčky s tímto pufrem. Do měrné nádoby (25ml kádinka, označená číslicí "7", s magnetickým míchadélkem) se nalije pufr o hodnotě $\text{pH}=7,00$ ze zásobní lahvičky s tímto pufrem, měrná nádoba s nalitým pufrem se postaví na míchadlo a opatrně se do ní ponoří pracovní část elektrody (musí být ponořena i frita na boční stěně elektrody, ale současně musí být elektroda dostatečně vysoko, aby rotující magnetické míchadélko nerozbilo skleněnou baňku na spodní části elektrody). Zapne se míchání a na displeji pH-metru se zkontroluje naměřená hodnota pH - pokud není v rozsahu $7,00\pm 0,02$, je nutno pomocí kalibračního šroubu na přední straně pH-metru upravit nastavení tak, aby se na displeji ukazovala hodnota v rozmezí $7,00\pm 0,02$. Vypne se míchání, elektroda se z pufru vytáhne, opláchne se důkladně destilovanou vodou a poté malým množstvím pufru o hodnotě $\text{pH}=4,00$ pomocí stříčky s tímto pufrem. Do druhé měrné nádoby (25ml kádinka, označená číslicí "4", s magnetickým míchadélkem) se nalije pufr o hodnotě $\text{pH}=4,00$ ze zásobní lahvičky s tímto pufrem, měrná nádoba s nalitým pufrem se postaví na míchadlo a opatrně se do ní ponoří pracovní část elektrody. Zapne se míchání a na displeji pH-metru se zkontroluje naměřená hodnota pH - pokud není v rozsahu $4,00\pm 0,02$, je nutno pomocí ovládacího prvku "SLOPE" na horní straně pH-metru upravit nastavení tak, aby se na displeji ukazovala hodnota v rozmezí $4,00\pm 0,02$. Vypne se míchání, elektroda se z pufru vytáhne a opláchne se důkladně destilovanou vodou. Pufry z měrných nádobek se přelijí zpět do příslušných zásobních lahviček (toto je úsporné "školní" opatření, v praxi se nikdy použitý pufr zpět do zásobní nádoby nevrací).

5. Standardizace odměrného roztoku NaOH

Z hodnoty spotřeby A_0 , zjištěné při orientační titraci na indikátor (viz bod 3 pracovního postupu), se vypočítá hodnota spotřeby A_x , při které se bude k titrovanému roztoku přidávat roztok CaCl_2 :

$$A_x = 0,88 \cdot A_0$$

Do čisté titrační nádoby (100ml kádinka) se vloží magnetické míchadélko a odpipetuje **25 ml** odměrného roztoku kyseliny šťavelové (přípraveného v bodě 1). Do odpipetovaného roztoku se opatrně ponoří pracovní část elektrody a přidá se destilovaná voda tak, aby byla ponořena i frita na boční stěně elektrody. Zapne se míchání a po ustálení hodnoty na displeji pH-metru se zaznamená hodnota pH příslušející spotřebě odměrného roztoku NaOH **0,0 ml**; změřená hodnota se zapíše do tabulky a zakreslí do grafu titrační křivky $\text{pH} = f(V_{\text{NaOH}})$. Z byrety se přidá zvolený objem odměrného roztoku NaOH (např. 1 ml) a po ustálení hodnoty na displeji pH-metru se opět zaznamená změřená hodnota pH do tabulky a zakreslí se další bod do grafu titrační křivky. Takto se v titraci pokračuje až do spotřeby A_x ml odměrného roztoku NaOH, tj. do okamžiku, kdy je titrovaná kyselina šťavelová zneutralizovaná asi z 88%. Pak se do titrační nádoby přidají **3 ml 20% CaCl_2** a po ustálení pH-metru se opět zaznamená hodnota pH . Přídavkem CaCl_2 dojde k poklesu hodnoty pH a titrovaný roztok se zbarví do bíla v důsledku vzniku málo rozpustného bílého šťavelanu vápenatého (viz rovnice chemické reakce uvedená v principu).

Poté se pokračuje dál v titraci, ale je nutno snížit velikost přídavku odměrného roztoku NaOH na **0,1 ml**, aby se co nejpřesněji zjistil bod, kdy dojde k prudkému zvýšení hodnoty pH titrovaného roztoku v bodě ekvivalence. Jakmile na vykreslované titrační křivce vidíme, že již k tomuto prudkému nárůstu hodnoty pH došlo a s dalšími přídavky odměrného roztoku NaOH se hodnota pH mění jen nepatrně, je možno velikost přídavku odměrného roztoku NaOH opět zvýšit. Titrace se ukončí přibližně 3 ml za bodem ekvivalence. Vypne se míchání, elektroda se z titrovaného roztoku vytáhne a opláchne se důkladně destilovanou vodou.

Z vykresleného grafu titrační křivky se určí spotřeba odměrného roztoku NaOH v bodě ekvivalence **A**, jako inflexní bod titrační křivky (v laboratoři stačí odhadem, do

protokolu bude vyžadováno exaktní matematické vyhodnocení – návod lze nalézt na webových stránkách předmětu: <http://analchem.cz/files/bodekv.doc>). Aktuální přesná koncentrace odměrného roztoku NaOH se vypočítá dle vzorce:

$$c_{\text{NaOH}} = 2 \cdot \frac{V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{A}$$

kde:

$V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ - pipetovaný objem odměrného roztoku kyseliny šťavelové [25 ml],

$c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ - koncentrace odměrného roztoku kyseliny šťavelové vypočtená v bodě 1 [mol/l],

A - spotřeba odměrného roztoku NaOH zjištěná z titrační křivky [ml],

c_{NaOH} - skutečná koncentrace odměrného roztoku NaOH [mol/l].

5. Vlastní stanovení obsahu HCl ve vzorku

Do čisté titrační nádoby (100ml kádinka) se odpipetuje **20 ml** roztoku vzorku (přípraveného v bodě 2). Do odpipetovaného roztoku se opatrně ponoří pracovní část elektrody a přidá se destilovaná voda tak, aby byla ponořena i frita na boční stěně elektrody. Zapne se míchání a po ustálení hodnoty na displeji pH-metru se zaznamená hodnota pH příslušející spotřebě odměrného roztoku NaOH **0,0 ml**; změřená hodnota se запиše do tabulky a zakreslí do grafu titrační křivky $\text{pH} = f(V_{\text{NaOH}})$. Z byrety se přidá zvolený objem odměrného roztoku NaOH (např. 1 ml) a po ustálení hodnoty na displeji pH-metru se opět zaznamená změřená hodnota pH do tabulky a zakreslí se další bod do grafu titrační křivky. Takto se v titraci pokračuje až do spotřeby přibližně 2 ml před očekávaným bodem ekvivalence **B₀**, zjištěným orientačně při titraci na vizuální indikátor v bodě 3 pracovního postupu. Poté je nutno snížit velikost přidávaného množství odměrného roztoku NaOH na **0,1 ml**, aby se co nejpřesněji zjistil bod, kdy dojde k prudkému zvýšení hodnoty pH titrovaného roztoku v bodě ekvivalence. Jakmile na vykreslované titrační křivce vidíme, že již k tomuto prudkému nárůstu hodnoty pH došlo a s dalšími přidávkami odměrného roztoku NaOH se hodnota pH mění jen nepatrně, je možno velikost přídatku odměrného roztoku NaOH opět zvýšit. Titrace se ukončí přibližně 3 ml za bodem ekvivalence. Vypne se míchání, elektroda se z titrovaného roztoku vytáhne, opláchne se důkladně destilovanou vodou a uloží se zpět do ochranného pouzdra.

Z vykresleného grafu titrační křivky se určí spotřeba odměrného roztoku NaOH v bodě ekvivalence **B**, jako inflexní bod titrační křivky (v laboratorii stačí odhadem, do protokolu bude vyžadováno exaktní matematické vyhodnocení). Obsah kyseliny chlorovodíkové ve vzorku se vypočítá dle vzorce:

$$m_{\text{HCl}} = \frac{M_{\text{HCl}}}{1} \cdot c_{\text{NaOH}} \cdot B \cdot f$$

kde:

m_{HCl} - obsah kyseliny chlorovodíkové ve vzorku [mg],

M - molární hmotnost kyseliny chlorovodíkové [g/mol],

B - spotřeba odměrného roztoku NaOH zjištěná z titrační křivky [ml],

c_{NaOH} - skutečná koncentrace odměrného roztoku NaOH, vypočtená v bodě 5 [mol/l],

f - podílový faktor [100 ml / 20 ml = 5].

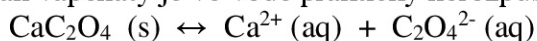
Výsledek analýzy se hlásí jako **mg HCl** ve vzorku.

Spolu s výsledkem analýzy se ke kontrole předkládají obrázky obou titračních křivek!

Doplňkové příklady:

1.

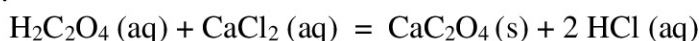
Šťavelan vápenatý je ve vodě prakticky nerozpustný elektrolyt:



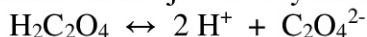
Jeho součin rozpustnosti (pro 25°C) :

$$S_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = C^2 = 4 \cdot 10^{-9}$$

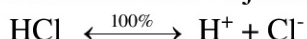
Proto, jestliže se přidá k vodnému roztoku kys. šťavelové chlorid vápenatý dojde k následující reakci :



Kyselina šťavelová je slabá kyselina (disociuje ve vodě pouze částečně) :



Kyselina chlorovodíková je silná kyselina (disociuje ve vodě úplně) :



Proto přidá-li se k vodnému roztoku kys. šťavelové chlorid vápenatý, vznikne sraženina šťavelanu vápenatého a kyselina chlorovodíková, a to v množství, které je ekvivalentní sráženému množství kyseliny šťavelové. Znamená to, že slabá kyselina je tím nahrazena kyselinou silnou v důsledku čehož dojde k poklesu hodnoty pH sráženého roztoku (vznikne kyslejší roztok).

Vypočítejte objem 20% roztoku CaCl_2 ($\rho=1,178$ g/ml) potřebný pro úplné (kvantitativní) vysrážení kyseliny šťavelové obsažené v 25 ml 0,05M- $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (při srážení se přidává 10% nadbytek srážedla).

2.

Odvoďte a podrobně vysvětlete všechny vzorce používané pro výpočty v této úloze.

3.

Vypočítejte pH 0,05M HCl a pH 0,05M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Vodný roztok HCl je roztok silné kyseliny, jehož výpočet hodnoty pH je uveden ve skriptech na str.49. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ je slabá dvojsytná kyselina (odvození rovnice pro výpočet koncentrace H^+ iontů je uvedeno ve skriptech na str. 60). Při výpočtu pH 0,05M- $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ použijte uvedenou rovnici, což je polynom čtvrtého řádu, jehož neznámou veličinu, tedy $[\text{H}^+]$, můžete vypočítat např. pomocí kalkulatoru volně přístupného na internetové stránce: <http://www.1728.org/quartic.htm> (kyselina šťavelová: $\text{pK}_1=1,27$; $\text{pK}_2=4,28$).

4.

30 ml 0,1M-HCl se zředí na 100 ml a titruje odměrným roztokem 0,1M-NaOH. Vypočítejte pH titrovaného roztoku po následujících přidávcích titračního roztoku 0,00; 10,0; 15,0; 29,0; 29,90; 30,10; 31,00 a 60,00 ml.

5.

Zopakujte příklad č.4, ale namísto HCl použijte stejně koncentrovanou kyselinou octovou, mravenčí, monochloroctovou, benzoovou nebo mléčnou (konkrétní zadání určí vyučující).

6.

Při potenciometrickém sledování titrace byly naměřeny v okolí bodu ekvivalence následující hodnoty:

Spotřeba, ml	Potenciál, mV
31,10	270
31,20	280
31,30	300
31,40	520
31,50	540
36,6	550

Vypočítejte spotřebu v bodě ekvivalence.

7.

Při potenciometrickém sledování titrace byly naměřeny v okolí bodu ekvivalence následující hodnoty:

V [ml]	E [mV]
24,7	210
24,8	222
24,9	240
25,0	360
25,1	600
25,2	616
25,3	625

Vypočítejte spotřebu odměrného roztoku v bodě ekvivalence.

8.

Vypočítejte a popište, jak připravíte přibližně 200 ml vodného roztoku chloridu vápenatého s koncentrací přibližně 20 hmotnostních procent CaCl_2 , máte-li k dispozici pevný (krystalický) hexahydrát chloridu vápenatého.